

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080487

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

C08L 33/08
B32B 27/30
C08J 5/18
C08L 51/00
// (C08L 33/08
C08L 33:10
C08L 71:02
C08L 33:14)

(21)Application number : 09-250681

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1997

(72)Inventor : HATAKEYAMA HIROKI
HAYASHIDA KAZUAKI
KITAIKE YUKIO

(54) ACRYLIC FILM WITH GOOD PROCESSIBILITY AND MOLDED ITEM PREPARED BY LAMINATING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic film which exhibits a good processibility even when subjected to bending, etc., at a high speed by producing it from a compsn. comprising a specific acrylic-rubber-contg. polymer having specified gel content, a particle size and a Ca content and an acrylic thermoplastic polymer having a specified glass transition temp. and a wt. average mol.wt. and formed from a methacrylic ester having an alkyl group having a specified number of carbon atoms and by imparting specified gel content and elongation at break to the film.

SOLUTION: This film is produced from a compsn. comprising 70-95 pts.wt. acrylic-rubber-contg. polymer having a gel content of 60 wt.% or higher, a particle size of 0.08-0.16 μ m and a Ca content of 50-500 ppm and 5-30 pts.wt. acrylic thermoplastic polymer having a glass transition temp. lower than 70° C and a wt. average mol.wt. of 100,000-300,000 and formed from 50-100 wt.% methacrylic ester having a 1-4C alkyl group, 50 wt.% or lower optional acrylic ester and 50 wt. % or lower optional copolymerizable monomer and has a gel content of 50-70 wt.% and an elongation at break in one direction of 180% or higher.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3433892

[Date of registration] 30.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80487

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 33/08		C 0 8 L 33/08
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30
C 0 8 J 5/18	C E Y	C 0 8 J 5/18
C 0 8 L 51/00		C 0 8 L 51/00
// (C 0 8 L 33/08		

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-250681

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月16日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 畠山 宏毅

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 林田 和明

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 北池 幸雄

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(54) 【発明の名称】 加工性良好なアクリルフィルム、およびそのアクリルフィルムを積層した成形品

(57) 【要約】

【課題】 速度の速い曲げ加工等を行っても、良好な加工性を有するアクリルフィルムおよびそれを積層した積層品を得ること。

【解決手段】 ゲル含有量が少なくとも60重量%、粒子径が0.08~0.16 μ m、含有カルシウム量が50~500ppmであるアクリルゴム含有重合体(A)と、炭素数1~4のアルキル酸を有するメタクリル酸エステルと、アクリル酸エステルからなり、重合体のガラス転移温度が70℃未満であり、重量平均分子量が10万~30万であるアクリル系熱可塑性重合体(B)からなり、ゲル含有率が50~70重量%であって、一方向の破断伸度が180%以上であるアクリルフィルムおよびそのアクリルフィルムを積層した積層品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲル含有量が少なくとも60重量%、粒子径が0.08~0.16 μ m、含有カルシウム量が50~500ppmであるアクリルゴム含有重合体(A)70~95重量部と、炭素数1~4のアルキル酸を有するメタクリル酸エステル50~100重量%と、アクリル酸エステル0~50重量%および共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%とからなり、重合体のガラス転移温度が70℃未満であり、重量平均分子量が10万~30万であるアクリル系熱可塑性重合体(B)5~30重量部からなり、ゲル含有率が50~70重量%であって、一方向の破断伸度が180%以上であるアクリルフィルム。

【請求項2】 請求項1記載のアクリルゴム含有重合体(A)が、アクリル酸アルキルエステル50~99.9重量%、他の共重合可能なビニル単量体0~49.9重量%および共重合可能な架橋性単量体0.1~10重量%からなる弾性共重合体100重量部存在下に、メタクリル酸エステル40~100重量%と、これと共重合可能なビニル単量体0~60重量%とからなる単量体またはその混合物10~400重量部を重合させて得た重合体であるアクリルフィルム。

【請求項3】 請求項1記載のアクリルゴム含有重合体(A)が、以下の多層構造重合体(AA)であるアクリルフィルム。

多層構造重合体(AA)

80~100重量%の炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルまたは炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(AA-a1)、0~20重量%の共重合可能な二重結合を有する他の単量体(AA-a2)、0~10重量%の多官能性単量体(AA-a3)の合計量100重量部にたいし0.1~5重量部のグラフト交叉剤の組成からなる最内層重合体(AA-a)、80~100重量%の炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル(AA-b1)、0~20重量%の共重合可能な二重結合を有する他の単量体(AA-b2)、0~10重量%の多官能性単量体(AA-b3)の合計量100重量部に対し0.1~5重量部のグラフト交叉剤の組成からなる架橋弾性重合体(AA-b)、51~100重量%の炭素数1~4のメタクリル酸アルキルエステル(AA-c1)、0~49重量%の共重合可能な二重結合を有する他の単量体(AA-c2)の組成からなる最外層重合体(AA-c)、以上(AA-a)~(AA-c)を基本構造とし、重合体(AA-b)層と重合体(AA-c)層間に中間層として、10~90重量%の炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル(AA-d1)、90~100重量%の炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(AA-d2)、0~20重量%の共重合可能な二重結合を有

する単量体(AA-d3)、0~10重量%の多官能性単量体(AA-d4)の合計量100重量部に対して0.1~5重量部のグラフト交叉剤の組成からなるアクリル酸アルキルエステル量が架橋弾性重合体(AA-b)から最外層(AA-c)に向かって単調減少するような中間層(AA-d)を少なくとも一層有する多層構造重合体(AA)。

【請求項4】 以下に示す重合体(C)が、(A)+(B)=100重量部に対して、0.1~20重量部添加された請求項1記載のアクリルフィルム。

重合体(C)

メタクリル酸メチル50~100重量%共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mlに溶解し、25℃で測定)が0.1L/gを超える熱可塑性重合体。

【請求項5】 ポリアルキレングリコールが、(A)+(B)=100重量部に対して、0.5~5重量部添加された請求項1記載のアクリルフィルム。

【請求項6】 以下に示す水酸基を有する直鎖状重合体(D)が、(A)+(B)=100重量部に対して、1~40重量部添加された請求項1記載のアクリルフィルム。

水酸基を有する直鎖状重合体(D)

アルキル基の炭素数1~8のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、または/およびメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1~80重量%、アルキル基の炭素数1~13のメタクリル酸アルキルエステル10~99重量%、アルキル基の炭素数1~8のアクリル酸アルキルエステル0~79重量%、および共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%からなる水酸基を有する直鎖状重合体。

【請求項7】 紫外線吸収剤を0.1~5重量%含有する、請求項1記載のアクリルフィルム。

【請求項8】 請求項1記載のアクリルフィルムが積層接着されたアクリル積層品。

【請求項9】 請求項1記載のアクリルフィルムが積層接着されたアクリル積層建材。

【請求項10】 アクリルフィルムが印刷された、または印刷されていないポリオレフィンまたはこれを主成分とする樹脂に積層接着された請求項8記載のアクリル積層品。

【請求項11】 アクリルフィルムが印刷された、または印刷されていないABSまたはこれを主成分とする樹脂に積層接着された請求項8記載のアクリル積層品。

【請求項12】 アクリルフィルムが印刷された、または印刷されていないポリカーボネートまたはこれを主成分とする樹脂に積層接着された請求項8記載のアクリル積層品。

【請求項13】 アクリルフィルムが印刷された、また

は印刷されていないポリ塩化ビニルまたはこれを主成分とする樹脂に積層接着された請求項8記載のアクリル積層品。

【請求項14】 アクリルフィルムが印刷された、または印刷されていないポリエステルまたはこれを主成分とする樹脂に積層接着された請求項8記載のアクリル積層品。

【請求項15】 印刷が施されたアクリルフィルムが積層接着された請求項8記載のアクリル積層品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加工性良好なアクリルフィルム、およびそれを積層接着したアクリル積層品に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル樹脂、特にメチルメタクリレート系樹脂は優れた透明性と耐候性を併せ持つ樹脂として知られており、キャスト成型品、押出成型品等に広く使用されている。しかし、これらのメチルメタクリレート系重合体は一般的に脆く、フィルム・シート用素材としては不適當であった。このため、柔軟性を向上させフィルム・シート用素材として使用可能とする試みとして、例えば特公昭62-19309号公報に記載されるような多層構造重合体を用いる方法、特公平6-45737号公報に記載されるようなアクリルゴムとのブレンド物が開発されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記フィルム用組成物は、マトリクスガラス転移温度(T_g)が比較的高めで、破断伸度が100%程度であり、通常の保護フィルムとしての用途には十分であったが、 R の小さな曲げ加工、速度の速い曲げ加工等の場合にはフィルムが追従せず切れてしまう問題があり用途が限定されていた。また、マトリクス T_g を単に低くすると、特公昭62-19309号公報に記載されるように耐溶剤性、温水白化性が悪化する上に製膜性が悪化し製造が困難であった。

【0004】本発明の目的は、速度の速い曲げ加工等を行っても、良好な加工性を有するアクリルフィルムおよびそのアクリルフィルムを積層した積層品を得ることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の如き問題点を解決するために鋭意検討の結果、マトリクス T_g を70℃未満に設定し、かつその重量平均分子量を10万～30万と従来より高くし、またフィルムのゲル含有量を50～70重量%と高くすることにより、耐溶剤性、製膜性を悪化させずに破断伸度を180%以上と高くできることを見いだした。

【0006】すなわち、本発明の要旨とするところは、ゲル含有量が少なくとも60重量%、粒子径が0.08

～0.16 μ m、含有カルシウム量が50～500ppmであるアクリルゴム含有重合体(A)70～95重量部と、炭素数1～4のアルキル酸を有するメタクリル酸エステル50～100重量%と、アクリル酸エステル0～50重量%および共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0～50重量%とからなり、重合体のガラス転移温度が70℃未満であり、重量平均分子量が10万～30万であるアクリル系熱可塑性重合体(B)5～30重量部からなり、ゲル含有率が50～70重量%であって、一方向の破断伸度が180%以上であるアクリルフィルム、およびそのアクリルフィルムを積層した成形品である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明におけるアクリルゴム含有重合体(A)は、樹脂組成物に優れた耐衝撃性および伸度を付与する作用を有し、アクリル酸アルキルエステルをゴムの主成分として含む2段以上の多層構造を有するグラフト共重合体であり、そのゲル含有量が少なくとも60重量%、粒子径が0.08～0.16 μ m、含有カルシウム量が50～500ppmである。

【0008】本発明におけるアクリルゴム含有重合体(A)のゲル含有量は60重量%以上であることが必要であり、好ましくは、70重量%以上である。この場合のゲル含有量とは1層以上の架橋ゴム弾性体自体と該架橋ゴム弾性体へのグラフト成分を含むものであり、ここでゲル含有量とはアクリルゴム含有重合体の1重量%MEEK溶液を調製し25℃にて一昼夜放置後、16000r.p.m.で90分間遠心分離を施した後の不溶分の重量%である。アクリルゴム含有重合体(A)のゲル含有量が60重量%未満であると、得られるフィルムの破断伸度が180%を下回るようになる。得られるフィルム組成物のゲル含有量は50～70重量%であることが必要のため、アクリルゴム含有重合体(A)とアクリル系熱可塑性重合体(B)のブレンド比率に合わせてゲル含有率は調節する必要がある。また、当該アクリルゴム含有重合体(A)のグラフトゴム粒子径が0.08～0.16 μ mであることが必要である。グラフトゴム粒子径は、電子顕微鏡で観察することができる。グラフトゴム粒子径が0.08 μ m未満であると、フィルムが脆くなり破断伸度が180%を下回るようになる。粒子径が0.16 μ mを超えると、フィルム表面に微細な凹凸が生じ透明性が悪化するうえに破断伸度が低下する。さらにアクリルゴム含有重合体(A)の含有カルシウム量が50～500ppmであることが必要である。含有カルシウム量が50ppmより少なくても500ppmより多くてもフィルムの温水白化性が悪化する。

【0009】本発明に用いられる好ましいアクリルゴム含有重合体(A)は、アクリル酸アルキルエステル50～99.9重量%、他の共重合可能なビニル単量体0～49.9重量%および共重合可能な架橋性単量体0.1

～10重量%からなる単量体、または単量体混合物を少なくとも1段以上で(共)重合させて弾性共重合体を得、ついでその弾性共重合体100重量部存在化に、メタクリル酸エステル40～100重量%と、これと共重合可能なビニル単量体0～60重量%とからなる単量体またはその混合物10～400重量部を少なくとも1段以上で重合させることにより得られる。弾性共重合体中のアクリル酸アルキルエステルが50重量%未満では、フィルムに十分な柔軟性を与えることができない。なお、弾性共重合体の内側に芯としてアクリル酸アルキルエステルが50重量%未満の層が存在しても、それを含めて弾性共重合体中のアクリル酸アルキルエステルが50重量%以上あれば差し支えない。架橋性単量体が0.1重量%未満では十分な架橋効果が得られず、また10重量%を超えると弾性的性質を損なう。

【0010】ここで使用し得るアクリル酸エステルは、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルであり、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等が単独または混合して用いられるがT_gの低いものが好ましく、最も好ましいものは、アクリル酸ブチルである。共重合可能なビニル単量体としては公知のものが使用でき、例えば(メタ)アクリル酸高級アルキルエステル、(メタ)アクリル酸低級アルコキシエステル、(メタ)アクリル酸シアノエチルエステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイン酸、フマル酸、ビニルトルエン等があげられるが、特に限定されない。メタクリル酸エステルとしては、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等が単独または混合して用いられる。

【0011】架橋性単量体としては、特に限定する必要はないが、好ましくはエチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリル、トリメチロールトリアクリレート、アリルシンナメート等が挙げられ、これらを単独または2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0012】アクリルゴム含有重合体(A)のなかで、耐析曲白化性の点で下記に示す多層構造重合体(AA)が特に好ましい。

【0013】本発明に用いられる多層構造重合体(AA)で使用されるモノマー組成を示す。

【0014】最内層重合体(AA-a)を構成する炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエス

テル、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、前出のものが単独または混合して用いられる。これら(メタ)アクリル酸アルキルエステル(AA-a1)は80～100重量%の範囲で用いられる。また、これら(メタ)アクリル酸アルキルエステルはその後多段階に統一して用いる場合が最も好ましいが、最終目的によっては2種以上の単量体を混合したり、他種の(メタ)アクリル酸アルキルエステルを用いることができる。

【0015】共重合可能な2重結合を有する単量体(AA-a2)としてはアクリル酸高級アルキルエステル、アクリル酸低級アルコキシエステル、アクリル酸シアノエチルエステル、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体が好ましく、0～20重量%の範囲で用いられる。その他(AA-a)成分中20重量%を超えない範囲でスチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。

【0016】多官能性単量体(AA-a3)としてはジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,4-ブチレングリコールおよびジメタクリル酸プロピレングリコールのごときジメタクリル酸アルキレングリコールエステルが好ましく、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼンおよびジアクリル酸アルキレングリコールエステル等も使用可能である。これらの単量体はそれが含まれる層自体を橋架けするのに有効に働き、他層との層間の結合には作用しない。多官能性単量体(AA-a3)は全く使用されなくてもグラフト交叉剤が存在する限りかなり安定な多層構造体を与えるが熱間強度等が厳しく要求される場合などその添加目的に応じて任意に用いられ、使用範囲は0～10重量%である。

【0017】グラフト交叉剤としては共重合性の α 、 β -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリルまたはクロチルエステル、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸およびフマル酸のアリルエステルが挙げられる。特にメタクリル酸アリルが優れた効果を有する。その他トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。このようなグラフト交叉剤は主としてそのエステルの共役不飽和結合がアリル基、メタリル基またはクロチル基よりはるかに早く反応し、化学的に結合する。この間アリル基、メタリル基またはクロチル基の実質上かなりの部分は次層重合体の重合中に有効に働き隣接二層間にグラフト結合を与えるものである。

【0018】グラフト交叉剤の使用量は極めて重要で上記成分(AA-a1)～(AA-a3)の合計量100重量部に対して0.1～5重量部、好ましくは0.5～2重量部の範囲で用いられる。0.1重量部以下の使用

量ではグラフト結合の有効量が少なく、また5重量部を超える使用量では2段目に重合形成される架橋弾性重合体(AA-b)との反応量が大きくなり、2層弾性体構造からなる2層架橋ゴム弾性体の弾性低下を招く。

【0019】本発明の多層構造重合体(AA)中の最内層重合体(AA-a)の含有量は5~35重量%、好ましくは5~15重量%であり架橋弾性重合体(AA-b)の含有量より低いことが好ましい。

【0020】次に多層構造重合体(AA)を構成する架橋弾性体(AA-b)は該多層構造重合体にゴム弾性を与える主要な成分であり、これを構成する(AA-b1)~(AA-b3)成分およびグラフト交叉剤等は前述した最内層重合体(AA-a1)~(AA-a3)で使用了ものがそれぞれ用いられる。(AA-b1)成分は80~100重量%、(AA-b2)成分は0~20重量%、(AA-b3)成分は0~10重量%、グラフト交叉剤は(AA-b1)~(AA-b3)の合計量100重量部に対して0.1~5重量部の範囲で使用される。

【0021】本発明の多層構造重合体(AA)中の架橋弾性重合体(AA-b)の含有量は10~45重量%の範囲が好ましく、前記最内層重合体(AA-a)の含有量より高いことが好ましい。

【0022】本発明の多層構造重合体(AA)を構成する最外層重合体(AA-c)は該多層構造重合体に成形性、機械的性質を分配するのに関与するものであり、これを構成する(AA-c1)および(AA-c2)成分は前述した(AA-a1)成分および(AA-a2)成分と同等のものが使用される。(AA-c1)成分は51~100重量%、(AA-c2)成分は0~49重量%の範囲でそれぞれ使用される。多層構造弾性重合体(AA)中の最外層重合体(AA-c)のガラス転移温度は適宜設定できるが、生産性の面より70℃以上であることが好ましい。70℃未満であると重合後の乾燥時にブロッキングをおこしやすい。

【0023】本発明の多層構造弾性重合体(AA)中の最外層重合体(AA-c)の含有量は10~80重量%、好ましくは40~60重量%である。

【0024】本発明の多層構造重合体(AA)は上記最内層重合体(AA-a)、架橋弾性重合体(AA-b)、および最外層重合体(AA-c)を基本構造とし、さらに該重合体(AA-b)層と該重合体(AA-c)層間に10~90部の炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル(AA-d1)、90~100重量%の炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(AA-d2)、0~20重量%の共重合可能な2重結合を有する単量体(AA-d3)、0~10重量%の多官能性単量体(AA-d4)の合計量100重量部に対して0.1~5重量部のグラフト交叉剤の組成から構成される中間層(AA-

d)が、中間層(AA-d)のアクリル酸アルキルエステル量が架橋弾性重合体(AA-b)から最外層(AA-c)に向かって単調減少するように少なくとも一層配設されているものである。ここで(AA-d1)~(AA-d4)の成分およびグラフト交叉剤は最内層重合体(AA-a)に使用される各成分と同様のものである。中間層(AA-d)に使用されるグラフト交叉剤は各重合体層を密に結合させ優れた諸性質を得るのに必須である。

【0025】本発明の多層構造重合体(AA)中の中間層(AA-d)の含有量は5~35重量%であり、5重量%未満では中間層としての機能を失い、また35重量%を超えると最終重合体のバランスをくずすので好ましくない。中間層(AA-d)が5重量%以上あることにより、折曲加工時の白化を防ぐことができる。

【0026】本発明のアクリルゴム含有重合体(A)の製造方法としては乳化重合法による逐次多段重合法が最も適した重合法であるが特にこれに制限されることはなく、例えば乳化重合後最外層重合体の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合によって行うことができる。

【0027】本発明で用いられるアクリル系熱可塑性重合体(B)は、炭素数1~4のアルキル酸を有するメタクリル酸エステル50~100重量%と、アクリル酸エステル0~50重量%および共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%とからなり、重合体のガラス転移温度が70℃未満であり、重量平均分子量が10万~30万である熱可塑性重合体である。重合体のガラス転移温度は、好ましくは60℃未満である。ガラス転移温度が70℃以上であると、破断伸度が180%を下回るようになる。アクリル系熱可塑性重合体(B)のガラス転移温度は低いほどフィルムの破断伸度向上には有効であるが、あまりに低いとフィルムの製造が困難となる。好ましいガラス転移温度は40℃以上60℃未満である。また、重合体の重量平均分子量が、10万未満、もしくは30万を超えると、フィルム製膜時にフィルムが切れやすい。

【0028】アクリル系熱可塑性重合体(B)で 사용되는メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が使用できるが、メタクリル酸メチルが最も好ましい。アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等が使用できる。アクリル酸エステルは0~50重量%の範囲、好ましくは0.1~40重量%の範囲で使用される。共重合可能な他のビニル単量体としては公知の単量体が使用できる。アクリル系熱可塑性重合体(B)の重合方法は、特に限定されないが、通常懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の方法で行うことができる。なお、重量平均分子量を本発明で限定する範囲とするため、連鎖移動剤を使用する必要がある。

る。連鎖移動剤としては公知のものが使用できるが、好ましくはメルカプタン類である。連鎖移動剤の量は、単量体の種類および組成により適宜決める必要がある。

【0029】アクリルゴム含有重合体(A)は70~95重量部使用されるが、特に得られるフィルム中のゲル含有率が50~70重量%である必要がある。なお、ゲル含有率は前出の方法で測定できる。フィルム中のゲル含有率が50重量%未満であると、フィルムの破断伸度が180%を超えず、曲げ加工時にフィルムが切れてしまう。フィルム中のゲル含有率が70重量%を超えるとフィルム製膜性が悪化し、フィルムの厚みムラが大きくなる。フィルム中のゲル含有率を50~70重量%とするために、アクリルゴム含有重合体(A)の使用量は70~95重量部となる。

【0030】アクリル系熱可塑性重合体(B)は、5~30重量部使用される。アクリル系熱可塑性重合体(B)は、得られるフィルムのマトリクス成分となり、マトリクス成分のガラス転移温度を下げる役割をする。従って使用量が5重量部より少ないとガラス転移温度を下げる効果が小さいため、フィルムの破断伸度が180%を超えず、曲げ加工時にフィルムが切れてしまう。また、30重量部より多いと、得られるフィルムのゲル含有率が50重量%未満となる。

【0031】本発明で使用される重合体(C)は、メタクリル酸メチル50~100重量%と、これと共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%とからなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.1L/gを超える熱可塑性重合体であり、フィルム製膜性を良好とする成分である。重合体(C)を使用しなくてもフィルム製膜は可能であるが、メルトテンションが低下するため、製膜時の吐出量を下げ、樹脂温を下げなければ製膜困難であり、生産性が悪化する上にフィルムの厚みムラが大きくなるので、これを使用することが好ましい。

【0032】重合体(C)の還元粘度は重要であり、還元粘度が0.1L/g以下であると、厚み精度の良好なフィルムとはならない。使用される熱可塑性重合体(I)の還元粘度は、通常0.1L/gを超えて2L/g以下、好ましくは、1.2L/g以下である。

【0033】本発明に用いられる重合体(C)において、メタクリル酸メチルと共重合可能なビニル系単量体としては、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、ビニルシアン化合物等を使用することができる。重合は乳化重合法によるのが好ましく、通常の乳化重合法および後処理方法により、重合体を粉末状で回収することができる。

【0034】本発明において、重合体(C)は使用しなくてもフィルム製膜は可能であるが、十分なフィルム成形性を得るためには、上記(A)+(B)=100重量

部に対して、0.1~20重量部使用することが好ましい。20重量部を超えると樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎ、フィルム製膜性が悪化する。

【0035】本発明のアクリルフィルムは、必要に応じて、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃助剤、発泡剤、充填剤、着色剤、艶消剤、紫外線吸収剤等を含むことができる。特に好ましい添加剤は、紫外線吸収剤、艶消し剤、ポリアルキレングリコールである。紫外線吸収剤は、基材保護の点で耐候性を付与するため添加することが好ましい。艶消し剤は、最近では艶消し状態の表面が好まれるため、添加することが好ましい。艶消し剤を添加したフィルムの光沢は、その意匠効果により適宜選択できるが、表面光沢が10%~100%のものが好ましく、実用上50%以下であることがより好ましい。表面光沢が50%を超えると、加工時加熱された際に表面光沢が高くなってしまい好ましくない。

【0036】使用される紫外線吸収剤の添加量は、

(A)+(B)=100重量部に対して、0.1~5重量部の範囲であることが好ましい。添加量が0.1重量部未満であると単位面積当たりの紫外線吸収剤量が少なくなるため耐候性付与効果が殆ど得られない。5重量部を超えて添加することは経済的でなく、通常1.0~3.0重量部の添加が推奨される。使用される紫外線吸収剤の分子量は300以上であることが好ましく、特に好ましくは400以上である。分子量が300より小さな紫外線吸収剤を使用すると、フィルム製膜時、またはフィルム加工時に揮発し、ロール等を汚染する可能性がある上に耐候性も劣るものになってしまう。紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、分子量400以上のベンゾトリアゾール系または分子量400以上のトリアジン系のものが特に好ましく使用でき、前者の具体例としては、チバガイギー社のチヌビン234、旭電化工業社のアデカスタブLA-31、後者の具体例としては、チバガイギー社のチヌビン1577等が挙げられる。

【0037】使用される艶消し剤としては、公知のものが使用でき、例えば平均粒径0.5~20 μ mのマイカ、タルクなどの無機粒子、ポリスチレン架橋粒子、ポリメチルメタクリレート架橋粒子、ポリウレタン架橋粒子、シリコーン架橋粒子等の有機架橋粒子、または水酸基を有する直鎖状重合体(D)などを組み合わせて使用できる。これら艶消し剤の中で、水酸基を有する直鎖状重合体(D)が最も好ましい。無機粒子、有機架橋粒子などを使用すると、フィルムの破断伸度が大幅に悪化するため少量しか使用できず、フィルムの光沢を大きく下げることができない。水酸基を有する直鎖状重合体(D)を使用すると、フィルムの破断伸度に影響をほとんど与えないために添加量を多くでき、所望の光沢のものが得られる。

【0038】本発明で用いられる水酸基を有する直鎖状

重合体(D)は、アルキル基の炭素数1~8のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、および/またはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1~80重量%、アルキル基の炭素数1~13のメタクリル酸アルキルエステル10~99重量%、アルキル基の炭素数1~8のアクリル酸アルキルエステル0~79重量%、および共重合可能な他のビニル単量体の少なくとも1種0~50重量%を重合して得られるものである。

【0039】水酸基を有する直鎖状重合体(D)に用いられるアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、または/およびメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルには、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2、3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が含まれる。これらの中でも特にメタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、または/およびメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの使用量は1~80重量%の範囲である。1重量%未満では艶消し効果は不十分である。一方、80重量%を超えると伸度の低下あるいは表面状態が不良となる場合がある。艶消し性発現のために好ましい使用範囲は、5~50重量%である。さらに好ましくは20~50重量%の範囲で使用する事が好ましい。

【0040】メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等の低級メタクリル酸アルキルエステルが好適で、中でもメタクリル酸メチルが好ましい。メタクリル酸アルキルエステルの使用量は10~99重量%の範囲であることが必要である。好ましくは30~85重量%の範囲で使用する事が好ましい。

【0041】アクリル酸アルキルエステルは79重量%までの範囲で使用でき、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の低級アクリル酸アルキルエステルが好適である。アクリル酸アルキルエステルは0.5~40重量%の範囲で使用する事が好ましい。さらに好ましくは5~25重量%である。

【0042】さらに、本発明の水酸基を有する直鎖状重合体(D)には50重量%までの範囲でその他のビニル単量体の少なくとも1種を使用できる。具体的には、公知のモノマーが使用可能で例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン等のビニル芳香族モノマー、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸および共重合可能なカルボン酸とそのエステル類のうちアルキル基の炭素数1~13メタクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数1~8のアクリル酸アルキルエステルを除いたもの、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリロニトリル等が含まれる。

【0043】なお、良好な艶消し性を発現させるために、水酸基を有する直鎖状重合体(D)の固有粘度を0.05~0.3L/gの範囲に調節することが好ましい。具体的にはメルカプタン等の重合度調節剤を用いる。メルカプタンとしてはn-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、m-ドデシルメルカプタン等が使用されるが、特にこれらのものに限定されず公知のものが使用可能である。

【0044】本発明の水酸基を有する直鎖状重合体(D)の製造方法は特に限定されないが、コスト面から懸濁重合による方法が好ましい。懸濁重合の開始剤としては通常の懸濁重合に使用されるものが用いられ、有機過氧化物、アゾ化合物を挙げることができる。懸濁安定剤としては通常用いられるものが用いられ、有機コロイド性高分子物質、無機コロイド性高分子物質、無機微粒子およびこれらと界面活性剤との組み合わせを挙げることができる。懸濁重合は通常懸濁安定剤の存在下にモノマー類を重合開始剤とともに水性懸濁して行われる。それ以外にもモノマーに可溶な重合物をモノマーに溶かし込んで使用して行うこともできる。

【0045】このようにして得た水酸基を有する直鎖状重合体(D)の配合量は、上記(A)+(B)=100重量部に対して、1~40重量部の範囲である。良好な艶消し性を得るためには2.0重量部以上を使用するのが好ましい。

【0046】本発明においてはポリアルキレングリコールが、上記(A)+(B)=100重量部に対して、0.5~5重量部添加されていることが好ましい。ポリアルキレングリコールが添加されることによりフィルム耐温水白化性が改善される。使用されるポリアルキレングリコールとしては公知のものが使用できるが、例えばポリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、またはこれらのアルキルエーテル類があげられる。これらの中で最も好ましいものはポリエチレングリコールである。ポリアルキレングリコールの分子量は特に限定されないが、数千~数万のものが取り扱い性、経済性の点より好ましく使用される。

【0047】本発明で用いられるアクリルフィルムの製造法としては、熔融流延法や、Tダイ法、インフレーション法などの熔融押出法、カレンダー法等のいずれの方法を用いてもよいが、経済性の点からTダイ法が好ましい。

【0048】アクリルフィルムの厚みは通常300 μ m以下であり、好ましくは30 μ m~300 μ mである。30 μ mより薄いと、外観として十分な深みが得られない。また、300 μ mより厚いと、剛性が大きくなるためラミネート性、二次加工性等が悪化しフィルムとしての使用ができなくなる上に、単位面積あたりの重量も増大するため経済的にも不利であり、さらに製膜が困難で、安定してフィルムを製造できなくなる。

【0049】本発明で得られるアクリルフィルムは、各種樹脂シート、紙、本木、金属シートなどにラミネートされ使用される。これらのアクリルフィルムがラミネートされる基材については特に限定されないが、ポリオレフィンまたはこれを主成分とする樹脂、ABSまたはこれを主成分とする樹脂、ポリカーボネートまたはこれを主成分とする樹脂、ポリ塩化ビニルまたはこれを主成分とする樹脂、ポリウレタンまたはこれを主成分とする樹脂、ポリエステルまたはこれを主成分とする樹脂のシートが特に好ましく用いられる。これらの樹脂シートは、印刷されたもの、または印刷されないものが使用でき、アクリルフィルムに印刷を施し使用することもできる。

【0050】具体的使用例をあげると、木目などの印刷が施された樹脂シートに接着剤を使用して、または使用せずに本発明で得られるアクリルフィルムをラミネートし、これをさらに樹脂成型品、木工製品、金属成型品な

メチルメタクリレート	MMA
メチルアクリレート	MA
ブチルアクリレート	BuA
1, 3ブチレンジグリコールジメタクリレート	BD
アリルメタクリレート	AMA
スチレン	St
エチルアクリレート	EA
2ヒドロキシエチルメタクリレート	HEMA
クメンバジドロパーオキシサイド	CHP
n-オクチルメルカプタン	NOM

なお、得られたアクリルゴム含有重合体(A)、アクリル系熱可塑性重合体(B)、重合体(C)、およびフィルムは以下の試験法により諸物性を測定した。

【0053】1) アクリルゴム含有重合体(A)の粒子径

乳化重合にて得られたアクリルゴム含有重合体(A)のポリマーラテックスの最終粒子径を大塚電子(株)製の光散乱光度計DLS-700を用い、動的光散乱法で測定した。

【0054】2) アクリル系熱可塑性重合体(B)のガラス転移温度
FOXの式にて計算した。

【0055】3) アクリル系熱可塑性重合体(B)の重量平均分子量
Shimadzu LC-6Aシステムを用い、GPCカラムとしてKF-805L(昭和電工製)を3本連結したものを使用し、溶媒としてTHFを使用してポリスチレン換算で測定した。

【0056】4) 重合体(C)の還元粘度
重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定した。

【0057】5) フィルムの表面光沢
フィルムの表面光沢はグロスメーター(ムラカミカラーリサーチラボラトリー製 GM-26D型)を用い、6

度に張り合わせられ、車輦内装、家具、ドア材、巾木等の建材用途に使用される。特に耐候性が良好なため建材用途に好適である。なお、本発明で得られるアクリルフィルムは破断伸度が180%以上あるため、各種シートにラミネートされた後の折曲加工、延伸張り付け加工等にもフィルムが破断せずに耐え、複雑な形状への追従性に優れる。破断伸度が小さいと、この樹脂シートの各種成型品への張り合わせ加工時にフィルムが破断してしまう。

【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお実施例中「部」とあるのは「重量部」を「%」は「重量%」をそれぞれ表す。また、実施例中の略号は以下のとおりである。

【0052】

MMA
MA
BuA
BD
AMA
St
EA
HEMA
CHP
NOM

0°での表面光沢を測定した。

【0058】6) フィルムの製膜性

Tダイ法にて厚み75μmのフィルムを製膜し、MD方向に測定した厚みムラが10μm以下であるものを○、厚みムラが10μmを超えるものを△、フィルムの切断のため、サンプルが得られなかったものを×とした。

【0059】7) フィルムの引張破断伸度の測定

厚み75μmのフィルムについて、JIS Z170-2に準拠して引張破断伸度を測定した。

【0060】8) フィルムの温水白化性

厚み75μmのフィルムを90℃温水中に2時間浸漬し、取り出した後常温で16時間乾燥し、白度を測定した。

【0061】9) アクリル積層品の曲げ試験

アクリル積層品を厚み5mmの木製板にエポキシ系接着剤にて張り付け、板の裏側にVカットを施した後Vカット曲げを行った。フィルム切れが発生したものを×、折曲部が白化したものを△、切れ、白化が無く良好なものを○とした。

【0062】10) アクリル積層品の耐候性

アイスーパーUVテスター(大日本プラスチック社製 メタルハライドランプタイプ)を用い、フィルム積層面から100mw/cm²の強度で紫外線を200時間照射し、強く変色が見られたものを××、変色が見られ

たものを×、変色しなかったものを○とした。

【0063】実施例1、2

a) アクリルゴム含有重合体(A-1)の製造
反応容器に下記に示す(イ)、および(ロ)の半分の量の原料を仕込み、窒素雰囲気下80℃で90分間、撹拌を行いながら重合した。その後、(ロ)の残り半分の原料を90分間にわたって連続的に添加し、さらに120分間重合を行い、弾性体ラテックスを得た。

【0064】得られた弾性体ラテックスに引き続いて下記に示す原料(ハ)を添加し撹拌した後、下記に示す原料(ニ)を80℃で45分間にわたって連続的に添加

(イ)

脱イオン水	300部
ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム	2.0部
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.5部
硫酸第一鉄	0.00024部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.00072部

(ロ)

BuA	80.0部
St	19.0部
AMA	1.0部
CHP	0.3部

(ハ)

脱イオン水	5部
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	1.2部

(ニ)

MMA	76.6部
EA	3.2部
NOM	0.28部
CHP	0.24部

b) アクリル系熱可塑性重合体(B-1)の製造
反応容器に窒素置換したイオン交換水200部、MMA77部、BuA23部、過酸化ジベンジル3部、NOM0.12部、懸濁安定剤としてMMAとメタクリ酸カリウムの共重合体水溶液(3.3%)32部、懸濁安定剤として硫酸マンガン0.004部を仕込み、撹拌しながら70℃で重合を行った。重合ピークを確認後、撹拌下90℃で30分間熱処理を行った。冷却後、得られた球状粒子を洗浄、乾燥しアクリル系熱可塑性重合体(B-1)を得た。得られたアクリル系熱可塑性重合体(B-1)のガラス転移温度計算値は51℃、重量平均分子量は、20万であった。

【0067】c) 重合体(C)の製造

反応容器に窒素置換したイオン交換水200部を仕込

MA	20部
MMA	60部
HEMA	20部
NOM	0.08部
ラウロイルパーオキサイド	1部
第三リン酸カルシウム	5部

し、その後さらに80℃で1時間連続して重合を行い、アクリルゴム含有重合体(A)ラテックスを得た。得られたアクリルゴム含有重合体(A-1)の粒子径は0.12μmであった。

【0065】アクリルゴム含有重合体(A-1)ラテックスを塩化カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後乾燥してアクリルゴム含有重合体(A-1)を得た。得られたアクリルゴム含有重合体(A-1)の、ゲル含有量は80%、含有カルシウム量は、150ppmであった。

【0066】

み、乳化剤としてオレイン酸カリウム1部、過硫酸カリウム0.3部を仕込んだ。続いてMMA40部、BuA10部、NOM0.005部を仕込み、窒素雰囲気下65℃にて3時間撹拌し、重合を完結させた。引き続いてMMA48部、BuA2部からなる単量体混合物を2時間にわたり滴下し、滴下終了後2時間保持を行い、重合を完結させた。得られたラテックスを0.25%硫酸水溶液に添加し、重合体を酸凝析した後脱水、水洗、乾燥し、粉体状で重合体を回収した。得られた共重合体の還元粘度 η_{sp}/c は0.38L/gであった。

【0068】d) 水酸基を有する直鎖状重合体(D)の製造

撹拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等の付いた反応容器に次の混合物を仕込んだ。

イオン交換水

容器内を十分に窒素ガスで置換した後、上記混合物の混合物を攪拌しながら75℃まで加熱し、窒素ガス気流中で重合を進めた。2時間後に90℃に昇温してさらに45分保持して重合を完了し、脱水、乾燥して水酸基を有する直鎖状重合体(D)を得た。この直鎖状重合体の固有粘度を測定した結果、0.11L/gであった。

【0069】e) アクリルフィルムの製造

上記のごとくして得られたアクリルゴム含有重合体(A-1)、アクリル系熱可塑性重合体(B-1)、重合体(C)、水酸基を有する直鎖状重合体(D)、およびその他添加剤を表1に示す各種割合でヘンシェルミキサーを用いて混合した。次いで40mmφのスクリー型押出機(L/D=26)を用いてシリンダー温度200℃～260℃ダイ温度250℃で溶融混練し、ペレット化して、フィルム組成物を得た。得られたペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mmTダイを取り付けた40

250部

mmφのノンベントスクリー型押出機(L/D=26)を用いてシリンダー温度200℃～240℃ダイ温度250℃で厚み75μmのフィルムを製膜した。得られたフィルムの評価結果を表2に示す。

【0070】f) アクリル積層品の製造

厚み500μmの軟質塩化ビニルフィルムに上記の方法で得られたアクリルフィルムをプレスを用いて160℃で接着した。得られたアクリル積層品の評価結果を表2に示す。

【0071】実施例3～13、比較例4、5

アクリルゴム含有重合体(A)として以下に示す多層構造重合体(AA-1)を使用した他は実施例1と同様にアクリル積層品を得た。フィルムの配合を表1に、評価結果を表2に示す。

【0072】

【表1】

	アクリルゴム含有重合体(A)		アクリル系熱可塑性重合体(B)		重合体(C)	水酸基を有する直鎖状重合体(D)	その他添加剤	
	種類	添加量(部)	種類	添加量(部)	添加量(部)	添加量(部)	種類	添加量(部)
実施例1	A-1	70	B-1	30	4	6	PEG20000	2
実施例2	A-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000	2
実施例3	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000	2
実施例4	AA-1	90	B-1	10	4	6	PEG20000	2
実施例5	AA-1	80	B-1	20	4	6	0	
実施例6	AA-1	80	B-1	20	0	6	PEG20000	2
実施例7	AA-1	80	B-1	20	4	0	PEG20000	2
実施例8	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000	2
実施例9	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000	2
実施例10	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000	2
実施例11	AA-1	80	B-1	20	4	6	PEG20000	2
実施例12	AA-1	80	B-1	20	4	15	PEG20000	2
実施例13	AA-1	80	B-1	20	4	0	PEG20000	2
実施例14	AA-1	80	B-2	20	4	6	PEG20000	2
実施例15	AA-1	80	B-3	20	4	6	PEG20000	2
比較例1	AA-1	80	B-4	20	4	6	PEG20000	2
比較例2	AA-1	80	B-5	20	4	6	PEG20000	2
比較例3	AA-1	80	B-6	20	4	6	PEG20000	2
比較例4	AA-1	80	B-1	40	4	6	PEG20000	2
比較例5	AA-1	100	0		4	0	PEG20000	2
比較例6	A-2	70	B-1	30	4	0	PEG20000	2

チヌピンP	チバガイギー社製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤	分子量 225
チヌピン234	チバガイギー社製ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤	分子量 448
チヌピン1577	チバガイギー社製トリアジン系紫外線吸収剤	分子量 425
ユビナール408	BASF社製ベンゾフェノン系紫外線吸収剤	分子量 326
MBXK-8	積水化成工業製MMA架橋ポリマー	粒径8μm
PEG20000	ポリエチレングリコール	分子量20000

【0073】

【表2】

	フィルム物性					アクリル積層品評価結果 曲げ試験	品評価結果 耐候性
	ゲル含有率 (%)	引張破断伸度 (%)	表面光沢 (%)	製膜性	温水白化性		
実施例1	50	185	42	○	34	△	—
実施例2	57	230	44	△	38	△	—
実施例3	54	225	32	○	33	○	××
実施例4	60	182	33	△	38	○	—
実施例5	55	190	29	○	52	○	—
実施例6	58	213	34	△	31	○	—
実施例7	57	241	138	○	28	○	—
実施例8	53	231	33	○	32	○	×
実施例9	53	223	35	○	34	○	○
実施例10	54	236	31	○	33	○	○
実施例11	53	232	30	○	35	○	×
実施例12	50	191	12	○	46	○	—
実施例13	59	181	93	○	36	○	—
実施例14	54	192	28	○	32	○	—
実施例15	54	265	45	○	43	○	—
比較例1	54	132	43	○	34	×	—
比較例2	54	—	—	×	—	—	—
比較例3	54	—	—	×	—	—	—
比較例4	40	128	36	○	32	×	—
比較例5	71	—	—	×	—	—	—
比較例6	50	187	43	○	68	—	—

【0074】a') 多層構造重合体(AA-1)の製造反応容器に下記に示す(イ)、および(ロ)を仕込み、窒素雰囲気下75℃で60分間、攪拌を行いながら重合し、最内層重合体(AA-a)を得た。続いて下記に示す(ハ)を窒素雰囲気下75℃で60分間、攪拌を行いながら滴下し、重合させ、架橋弾性重合体層(AA-b)を形成させた。引き続き下記に示す(ニ)を窒素雰囲気下75℃で30分間、攪拌を行いながら滴下し重合させ、中間層(AA-d)を形成させた。さらに引き続き下記に示す(ニ)を窒素雰囲気下75℃で60分間、

(イ)

脱イオン水	250部
ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム	2.0部
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.05部
硫酸第一鉄	0.00024部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.00072部

(ロ)

MMA	8部
BuA	1.6部
BD	0.3部
AMA	0.1部
CHP	0.05部

(ハ)

MMA	2部
BuA	36.5部
BD	1部
AMA	0.5部
CHP	0.5部

(ニ)

攪拌を行いながら滴下し、滴下終了後さらに75℃で120分間攪拌し重合を完結させた。得られた多層構造重合体(AA-1)の粒子径は0.11μmであった。

【0075】多層構造重合体(AA-1)ラテックスを塩化カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後乾燥して多層構造重合体(AA-1)を粉状で得た。得られた多層構造重合体(AA-1)のゲル含有量は75%、含有カルシウム量は、180ppmであった。

【0076】

MMA	4部
BuA	5.9部
AMA	0.1部
CHP	0.05部
(ホ)	
MMA	34部
BuA	6部
CHP	0.5部

実施例14、15、比較例1～3

アクリル系熱可塑性重合体(B)の組成を表3に示すものに変えた他は実施例3と同様にしてアクリル積層品を得た。フィルムの配合を表1に、評価結果を表2に示す。

【0077】実施例16～21

アクリル積層品の製造の際に軟質塩化ビニールフィルムのかわりに表4に示す各種フィルムを使用し、また必要に応じて接着剤を使用した他は実施例3と同様にしてアクリル積層品を得た。すべて良好な外観のアクリル積層品が得られ、また曲げ試験時の欠陥もみられなかった。

【0078】実施例22

アクリルフィルムに木目印刷を施した他は実施例3と同様にしてアクリル積層品を得た。良好な外観のアクリル

積層品が得られ、また曲げ試験時の欠陥もみられなかった。

【0079】比較例6

アクリルゴム含有重合体(A-1)重合後、凝析、凝集、固化反応時に、塩化カルシウムのかわりに硫酸マグネシウムを使用した。得られたアクリルゴム含有重合体(A-2)の含有カルシウム量は、定量限界以下で、50ppmより少なかった。

【0080】上記の方法で得られたアクリルゴム含有重合体(A-2)を使用して実施例1と同様にしてアクリルフィルムを得た。得られたフィルムの配合を表1に、評価結果を表2に示す。

【0081】

【表3】

サンプルNo.	重合組成			重合品物性	
	MMA (部)	BuA (部)	NOM (部)	ガラス転移温度 (℃)	重量平均分子量
B-1	77	23	0.12	51	20万
B-2	83.5	16.5	0.12	65	21万
B-3	72	28	0.12	41	20万
B-4	87	13	0.12	72	21万
B-5	77	23	0.3	51	9万
B-6	77	23	0.06	51	34万

【0082】

【表4】

	基材フィルム	
	素材	印刷の有無
実施例16	軟質塩化ビニール	なし
実施例17	軟質塩化ビニール	木目印刷
実施例18	ポリプロピレン	木目印刷
実施例19	A:3S樹脂(三菱レイヨン製ダイヤベツト3001M)	なし
実施例20	ポリカーボネート(出光石油化学製タフロンA2500)	なし
実施例21	PET樹脂(イーストマン製PETG-14471)	なし

実施例19～21で使用したシートは、実施例1で使用したTダイ付き押出機を使用して作成した厚み500μmのシート

【0083】

【発明の効果】本発明によって、速度の速い曲げ加工等を行ってもフィルムが切れず、良好な加工性を有するア

クリルフィルムが得られ、これを積層接着することにより意匠性良好な建材、その他に使用しうるアクリル積層品を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C O S L 33:10

71:02

33:14)